

**Accession Nbr :**

1984-130280 [21]

**Sec. Acc. CPI :**

C1984-055045

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1984-096440

**Title :**

Coating metals with corrosion resistant adherent films - using aq. soln. contg. organo:silicon monomers and titanium-fluorine cpd. and/or zirconium-fluorine cpd.

**Derwent Classes :**

A82 M14 P42

**Patent Assignee :**

(HOOL ) NIHON PARKERIZING CO LTD

**Nbr of Patents :**

4

**Nbr of Countries :**

5

**Patent Number :**

JP59064781 A 19840412 DW1984-21 5p \*  
AP: 1982JP-0171671 19820930

JP85022067 B 19850530 DW1985-26

EP-153973 A 19850911 DW1985-37 Ger  
AP: 1984EP-0102556 19840309  
DSR: DE FR IT SE

DE3408573 A 19850912 DW1985-38  
AP: 1984DE-3408573 19840309

**Priority Details :**

1982JP-0171671 19820930; 1984DE-3408573 19840309; 1984EP-0102556  
19840309

**Citations :**

DE2031358; FR2117256; FR2232615; FR2286890; JP59064781  
1.Jnl.Ref

**IPC s :**

B05D-003/10 C23C-022/74 C23F-007/00 C23F-011/10

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**Abstract :**

JP59064781 A

Aq. soln. contg. one or more organosilicon monomers having two or more different reactive gps. per molecule and one or more of Ti-F and Zr-F cpds. is applied to the surface of a metal article and dried. Aq. soln. may be prepd. by mixing alcohol with water.

The organosilicon monomer is a silane coupling agent having a gp. (e.g., methoxy, ethoxy or silanol gp.) reactive with an inorganic substance and another gp. (e.g., vinyl, epoxy or methacryl gp.) reactive with an organic substance such as synthetic resin. Its content is 0.5-100 g/l, pref. 1-50 g/l. The Ti-F or Zr-F cpd. may be the hydrogenfluoride or ammonium fluoride. Its content is 0.01-5 g/l, pref. 0.05-1.0 g/l (as Ti or Zr).

The coating film formed is useful as an under layer on which a paint film will be formed. The film has improved corrosion resistance and paint adhesiveness due to the presence of Ti-F or Zr-F. The aq. soln. does not cause any environmental pollution. (/0)

**Manual Codes :**

CPI: A08-M01D A12-B04B M14-D

**Update Basic :**


1984-21

**Update Equivalents :**

1985-26; 1985-37; 1985-38

Search statement 2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**


**Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer.

**0 153 973**  
**A1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 84102556.2

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 23 C 22/34**  
**C 23 C 22/60, C 23 C 22/83**

⑱ Anmeldetag: 09.03.84

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.09.85 Patentblatt 85/37

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR IT SE

⑦① Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**  
15-1, 1-Chome, Nihonbashi  
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

⑦② Erfinder: **Terada, Haruyoshi NIHON PARKERIZING**  
Techn. Research Lab. 14-12, 2-Chome, Naka Ikegami  
Ohta-ku Tokyo(JP)

⑦② Erfinder: **Oda, Nobuyuki NIHON PARKERIZING**  
Techn. Research Lab. 14-12, 2-Chome, Naka Ikegami  
Ohta-ku Tokyo(JP)

⑦② Erfinder: **Tsubaki, Shinichi NIHON PARKERIZING**  
Techn. Research Lab. 14-12, 2-Chome, Naka Ikegami  
Ohta-ku Tokyo(JP)

⑦④ Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr.**  
Reuterweg 14  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

⑤④ Verfahren zum Behandeln von Metalloberflächen.

⑤⑦ Bei einem Verfahren zum Behandeln von gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug, insbesondere einem Phosphat- oder Chromatüberzug, versehenen Metalloberflächen durch In-Berührung-bringen mit einer wäßrigen Lösung, die reaktives Organosilan enthält, und anschließendes Aufdrehen der Lösung setzt man zwecks Verbesserung des Korrosionsschutzes eine Lösung ein, die zusätzlich Titan- und oder Zirkonfluorid-Verbindung enthält.

Vorzugsweise enthält das Organosilan mindestens zwei reaktive Gruppen. Seine Konzentration beträgt, 0,5 bis 100 g/l, vorzugsweise 1 bis 50 g/l, die der Titan- und/oder Zirkonfluorid-Verbindung liegt im Bereich von 0,01 bis 5 g/l, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 1 g/l. Das Verhältnis von Organosilan zu Titan- und/oder Zirkonfluorid-Verbindung sollte im Bereich von (10 bis 200) : 1, vorzugsweise von (20 bis 100) : 1, liegen und das erzeugte Schichtgewicht 10 bis 300 mg/m<sup>2</sup> betragen.

EP 0 153 973 A1

NIHON PARKERIZING CO., LTD.  
Tokyo 103, Japan

0153973  
7. März 1984  
DROZ/LWU/1590P

Prov. Nr. 9141 M

### Verfahren zum Behandeln von Metalloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Behandeln von gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen durch In-Berührung-bringen mit einer wäßrigen Lösung, die reaktives Organosilan enthält, und anschließendes Auftrocknen der Lösung.

Es ist bekannt, auf Metalloberflächen Schutzüberzüge aufzubringen, um die Korrosionsbeständigkeit und die Haftung eines nachfolgend aufgetragenen Lackes zu verbessern. Hierzu werden üblicherweise die Metalloberflächen mit Lösungen in Berührung gebracht, die einen Phosphatüberzug und/oder Metalloxidüberzug ausbilden. Schutzüberzüge mit ähnlicher Wirkung können auch mit Lösungen auf Basis Oxalationen, Chromationen und dergl. erzeugt werden.

Die Erzeugung der sogenannten Umwandlungsüberzüge geschieht im allgemeinen nach dem Verfahrensschema

Reinigung,  
Wasserspülung,  
Bildung der Umwandlungsüberzüge,  
Wasserspülung.

Zur weiteren Verbesserung des so erhaltenen Umwandlungsüberzuges ist es üblich, eine Behandlung mit einer Nachbehand-

0153973

lungslösung anzuschließen. Hierfür sind insbesondere Lösungen auf Chromatbasis gebräuchlich. Obgleich diese Form der Nachbehandlung durchaus wirksam ist, ist infolge der Toxizität der Chromatlösungen, die besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Applikation erforderlich macht, und der Abwasserprobleme zunehmend eine Abkehr von derartigen Nachbehandlungslösungen erkennbar. Auch kann bei der Bildung von Umwandlungsüberzügen auf Behältermaterial für Lebensmittel und Getränke eine Beeinflussung des Behälterinhaltes nicht ausgeschlossen werden.

Bei der Nachbehandlung von Umwandlungsüberzügen ist es bekannt, eine nicht zusammenhängende Dichtungsschicht eines hydrophobmachenden Mittels, z.B. unter Verwendung organischer Stoffe, etwa auf Basis Polyisocyanat modifizierter Harzkondensationsprodukte (DE-AS 11 47 820) zu erzeugen bzw. mit trocknenden Ölen oder niedrigviskosen Lacken abzudichten (H. Fortmann "Nachbehandlungsverfahren phosphatierter Eisenteile", Metallwaren-Industrie und Galvanotechnik MSV Nr. 6 (1943), Seite 229). Diese Mittel konnten sich jedoch gegenüber den chromhaltigen Nachbehandlungslösungen aus Gründen niederer Qualität nicht durchsetzen. Zudem führten zahlreiche dieser Mittel nicht zu brauchbaren Ergebnissen.

Ein ebenfalls zur Nachbehandlung chemisch aufgebrachteter Umwandlungsüberzüge, insbesondere Phosphatüberzüge, bestimmtes Verfahren sieht vor, Lösungen einzusetzen, die eine bestimmte Poly-4-vinylphenolverbindung enthält (DE-OS 31 46 265).

Der pH-Wert der zum Einsatz kommenden Lösung liegt üblicherweise im alkalischen Bereich, was bei der Behandlung von mit Umwandlungsüberzügen versehenen Metalloberflächen gegebenenfalls mit dem Nachteil einer teilweisen Schichtablösung verbunden sein kann.

Mit einer anderen in bestimmter Weise substituierten Polyvinylphenolverbindung können sowohl metallische Oberflächen

0153973

als auch solche, die zuvor mit einem Umwandlungsüberzug versehen worden sind, behandelt werden (EP-OS 91 166).

Schließlich ist es bekannt, Organosilane als Haftvermittler zur Erzeugung gut haftender Beschichtungen auf Metalloberflächen oder zuvor mit einem Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen einzusetzen (Ullmann, Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seiten 496 ff.; DE-OS 25 43 519). Obgleich die vorgenannte Arbeitsweise mit gewissen Vorteilen, insbesondere hinsichtlich der Haftung, verbunden ist, haftet ihr der Nachteil an, daß der Korrosionsschutz der so behandelten und anschließend lackierten Metalloberfläche nicht befriedigend ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Behandeln von gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen bereitzustellen, das zusätzlich insbesondere den Korrosionsschutz der Metalloberfläche verbessert und mit keinerlei Umwelt- und Applikationsproblemen behaftet ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die neben Organosilan zusätzlich Titan- und/oder Zirkonfluorid-Verbindung enthält.

Der Begriff "wäßrige Lösung" schließt Lösungen ein, die als Lösungsvermittler gewisse Mengen Alkohol oder ähnliche wasserlösliche Lösungsmittel enthalten.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn man in bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer



0153973

Lösung in Berührung bringt, die ein Organosilan mit mindestens 2 reaktiven Gruppen enthält.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Organosilane sind bei Ullmann l.c., insbesondere in den Tabellen 6 bis 8 auf den Seiten 499, 501 und 503 beschrieben. Insbesondere geeignete Organosilane sind Trimethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan, N-B-(aminoethyl)  $\gamma$ -aminopropylmethyldiethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltris( $\beta$ -methoxyethoxy)silan, Divinyl-dimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Diese Substanzen enthalten im Molekül anorganische Stoffe chemisch bindende reaktive Gruppen, wie Methoxy-, Ethoxy- und Silanolgruppen, sowie organische Stoffe, wie Kunststoffe, chemisch bindende reaktive Gruppen, wie Vinyl-, Epoxy-, Methacryl- und Aminogruppen.

Als Titan- bzw. Zirkonfluorid-Verbindungen kommen insbesondere Fluorotitan- oder -zirkonwasserstoffsäure, Ammoniumfluorotitanat oder -zirkonat zum Einsatz. Sie können gegebenenfalls in der Behandlungslösung durch Umsetzung von z.B. metallischem Titan oder Zirkon, Titan- oder Zirkonoxid, -hydroxid und dergl. mit Flußsäure, gegebenenfalls in Gegenwart von Ammoncarbonat, gebildet werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzende Lösung zeichnet sich durch hohe Stabilität aus, d.h. bei ihrer Verwendung fallen keine Bestandteile aus.

Die Applikation der Behandlungslösung kann auf beliebige Weise erfolgen. Geeignete Aufbringungsformen sind z.B. Aufstreichen, Aufsprühen, Aufrollen, Tauchen oder Fluten.

Die Trocknungstemperatur ist in weiten Grenzen wählbar und liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 300 °C.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können insbesondere Stähle, legierte Stähle, Aluminium und Zink sowie deren Legierungen, mit Zink oder Zinn plattierte Stähle bzw. anderweitig verzinkte oder verzinnte Stähle behandelt werden. Auch können die vorgenannten Substrate zuvor mit Zink- oder Eisenphosphatschichten bzw. Chromatschichten versehen worden sein. Obgleich die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auf Metalloberflächen erzeugten Überzüge einen hohen Korrosionsschutz und hervorragende Haftungseigenschaften für die anschließende Lackierung vermitteln, läßt sich die Wirkung noch verstärken, wenn das Verfahren zur Nachbehandlung von zuvor mit einem Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen eingesetzt wird.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sehen vor, die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung zu bringen, die Organosilan in einer Konzentration von 0,5 bis 100 g/l, vorzugsweise von 1 bis 50 g/l, enthält bzw. die Titan- und/oder Zirkonfluorid-Verbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 5 g/l, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 1 g/l, enthält bzw. in der das Verhältnis von Organosilan zu Titan- und/oder Zirkonfluorid-Verbindung im Bereich von (10 bis 200) : 1, vorzugsweise von (20 bis 100) : 1, liegt.

Außerhalb der genannten Bereiche ist entweder keine ausreichende Wirkung der Lösungsbestandteile mehr feststellbar oder aber keine wesentliche Steigerung der Wirkung erkennbar.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht vor, die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit der Lösung derart in Berührung zu bringen, daß nach der anschließenden Auftrocknung des Lösungsfilms ein Schichtgewicht von 10 bis 300 mg/m<sup>2</sup> erhalten wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

### Beispiele

Es wurden vier Behandlungslösungen hergestellt, die folgende Beschaffenheit aufwiesen:

#### Lösung 1:

10 g Vinyltriethoxysilan  
100 g Methanol  
1 g Ammoniumhexafluorotitanat.

Es wurde mit Wasser von 1 l verdünnt. Der pH-Wert der Lösung betrug 4,0.

#### Lösung 2:

5 g Methacryloxypropyltrimethoxysilan  
20 g Ethanol  
0,2 g Hexafluorozirkonwasserstoffsäure  
0,2 g Hexafluorotitanwasserstoffsäure

Die mit 1 l Wasser versetzte Mischung wies einen pH-Wert von 3,0 auf.

#### Lösung 3:

30 g N-B-(Aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilan  
3 g Ammoniumhexafluorotitanat

wurden mit 1 l Wasser versetzt. Der pH-Wert der Lösung betrug 11,0.

Lösung 4:

10 g  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan  
1 g Hexafluorozirkonwasserstoffsäure

wurden mit 1 l Wasser versetzt. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung lag bei 10,0.

Stahlbleche, verzinkte Stahlbleche und Aluminiumbleche, die zuvor mit einem alkalischen Entfettungsmittel gereinigt worden waren, wurden 5 sec in die oben genannten Behandlungslösungen getaucht, durch Abquetschrollen von überschüssiger Lösung befreit und während einer Zeitdauer von 30 sec im Heißluftstrom von 120 °C getrocknet.

Anschließend wurden die beschichteten Bleche mit einem Acrylatlack von 20 bis 25  $\mu$ m Dicke versehen. Der Lack wurde bei 200 °C 3 min eingebrannt.

Parallel hierzu wurden Probebleche der gleichen Beschaffenheit mit Lösungen 1 bis 4 behandelt, die mit den vorgenannten Lösungen übereinstimmten, jedoch keine Titan-und/oder Zirkonfluorid-Verbindung enthielten. Behandlungsart und Lackierung stimmten überein.

Schließlich wurden noch alkalisch gereinigte Aluminiumbleche mit einer 7 Gew.-%igen Chromatierungslösung chromatiert, wassergespült und mit Acrylatlack wie vorstehend beschrieben behandelt.

Dann wurden die Bleche verschiedenen Tests unterworfen.

Der Salzwasser-Sprühtest erfolgte entsprechend JIS Z-2317, bei dem ein bis auf die Metalloberfläche reichender Gitterschnitt vor der Sprühbehandlung angebracht wurde. Es wurde die Zeit

registriert, bis die kreuzweise gekerbte Anstrichschicht abplatzte.

Erichsen-Schachbrettfeld-Test: Hierbei kerbt man die Lack-schicht in 100 Schachbrettfelder zu je  $1 \text{ mm}^2$ . Dann drückt man von der Rückseite der mit den Schachbrettfeldern versehenen Oberfläche mit dem Erichsen-Testgerät 3 mm durch und klebt auf die Wölbung der Lackfläche Klebeband auf. Danach reißt man das Klebeband rasch von der Lackfläche ab und registriert die Zahl der Schachbrettfelder, deren Lackschicht erhalten blieb.

Erichsen-Schachbrettfeld-Test nach Zeitablauf: Hierbei wurden die behandelten Bleche zunächst 7 Tage bei  $40^\circ \text{C}$  liegengelassen, dann lackiert und anschließend entsprechend dem Erichsen-Schachbrettfeld-Test unterworfen.

Die Ergebnisse der Tests sind nachstehend tabellarisch wiedergegeben. Hierbei sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Bleche als Durchführungsbeispiele (Durchf.Bsp.), die anderen als Vergleichsbeispiele (Vergl.Bsp.) bezeichnet. Außerdem sind die Ergebnisse für gänzlich unbehandelte, also lediglich gereinigte und lackierte Bleche angegeben.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Durchführungs- und Vergleichsbeispiele zeigt, daß der Korrosionsschutz der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Bleche unter Beibehaltung einer optimalen Lackhaftung durchgehend erheblich verbessert ist.

Das lediglich chromatierte Aluminiumblech zeigt zwar einen ebenfalls hervorragenden Korrosionsschutz, läßt aber wesentliche Mängel beim Erichsen-Schachbrettfeld-Test erkennen.

Tabelle

behandelter Gegenstand	Behandlung	Salz- wasser- sprühtest	Erichsen- Schachbrett- feld-Test	Erichsen- Schachbrett- Test	Schachbrettfeld-Test nach Zeitablauf
Stahl- platten	Durchf.Bsp.1	120 Std.	100		
	"	2 120 Std.	100		
	"	3 140 Std.	100		
	"	4 120 Std.	100		
	Vergl.Bsp. 1	20 Std.	100		
	"	2 20	100		
	"	3 20 Std.	100		
	"	4 20 Std.	100		
	unbehandelt	10 Std.	10		
verzinkte	Durchf.Bsp.1	240 Std.	100		
Stahl- platten	"	2 240 Std.	100		
	"	3 300 Std.	100		
	"	4 240 Std.	100		
	Vergl.Bsp. 1	48 Std.	100		
	"	2 48 Std.	100		
	"	3 48 Std.	100		
	"	4 48 Std.	100		
	unbehandelt	40 Std.	20		

behandelter Gegenstand	Behandlung	Salz- wasser- sprühtest	Erichsen- Schachbrett- feld-Test	Erichsen- Schachbrett- feld-Test nach Zeitablauf
Aluminium- platten	Durchf. Bsp. 1	500 Std.	100	100
	" 2	500 Std.	100	100
	" 3	500 Std.	100	100
	" 4	500 Std.	100	100
	Vergl. Bsp. 1	72 Std.	100	100
	" 2	72 Std.	100	100
	" 3	72 Std.	100	100
	" 4	72 Std.	100	100
	" 5	500 Std.	100	50
	(30 mg/m <sup>2</sup> Chrom)			
	unbehandelt	72 Std.	30	20

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehen Metalloberflächen durch In-Berührung-bringen mit einer wäßrigen Lösung, die reaktives Organosilan enthält, und anschließendes Auftrocknen der Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die neben Organosilan zusätzlich Titan- und/oder Zirkonfluoridverbindung enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die ein Organosilan mit mindestens zwei reaktiven Gruppen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die Organosilan in einer Konzentration von 0,5 bis 100 g/l, vorzugsweise von 1 bis 50 g/l, enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, die Titan-und/oder Zirkonfluoridverbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 5 g/l, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 1 g/l, enthält.



0153973

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung in Berührung bringt, in der das Verhältnis von Organosilan zu Titan- und/oder Zirkonfluoridverbindung im Bereich von (10 bis 200) : 1, vorzugsweise von (20 bis 100) : 1, liegt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die gegebenenfalls mit einem chemischen Umwandlungsüberzug versehenen Metalloberflächen mit einer Lösung derart in Berührung bringt, daß nach der anschließenden Auftrocknung des Lösungsfilms ein Schichtgewicht von 10 bis 300 mg/m<sup>2</sup> erhalten wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0153973

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 2556

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	FR-A-2 286 890 (NIPPON STEEL) * Ansprüche 1-5, 7; Seite 9, Beispiel 12; Seite 3, Zeilen 24-29 *	1-4	C 23 C 22/34 C 23 C 22/60 C 23 C 22/83
Y	FR-A-2 117 256 (AMCHEM) * Ansprüche 1-4 *	1-4	
Y	FR-A-2 232 615 (PENNWALT CORP.) * Ansprüche *	1-4	
A	DE-A-2 031 358 (G. COLLARDIN)		
E	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 101, Nr. 14, Oktober 1984, Seite 267, Nr. 115437u, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 59 64 781 (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 12-04-1984 * Zusammenfassung *	1-6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
Recherchenort DEN HAAG			Abschlußdatum der Recherche 08-11-1984
Prüfer TORFS F.M.G.			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie			
A : technologischer Hintergrund			
O : nichtschützliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument			
& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			